

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 5 5 2 9  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
号  
the country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 2 8 5 5 2 9

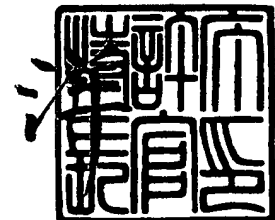
願 人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年 8 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 PF2002078

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03C 7/00  
G03C 1/035  
G03C 1/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 柴田 直也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016458

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800119

【プルーフの要否】 要

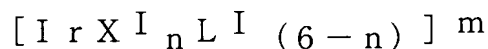
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

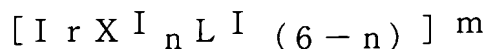
一般式 (I)



式中、 $\text{X}^{\text{I}}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{I}}$  は  $\text{X}^{\text{I}}$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

【請求項 2】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、沃化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)

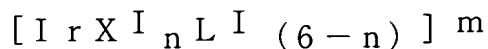


式中、 $\text{X}^{\text{I}}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、

$L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

【請求項 3】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相と沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

【請求項 4】 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該写真構成層中の総塗設銀量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  以上  $0.5 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相と沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5

－～1－、0または1＋を表す。

【請求項5】 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が球相当径0.6  $\mu$ m以下のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、レーザー走査露光後、ドライ トゥー ドライの所要時間を90秒以下として現像処理することを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくはレーザー走査露光のようなデジタル露光においても高感度で硬調な階調が得られ、耐圧力性に優れ、迅速処理適性のあるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済のカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、主として生産性を高める上での迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。このような塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、一般にレーザー走査露光のような高照度露光で低感軟調化を引き起こし易く、この点を改良する様々な検討が行われている。

## 【0003】

塩化銀乳剤の高照度不軌を改良するためにイリジウムをドーピングすることが知られている。しかしながら、イリジウムをドーピングした塩化銀乳剤は、露光後短時間の間に潜像増感を生じることが知られており、これに対しては、臭化銀含有率の高い局在相を設けて、そこにイリジウムをドーピングすることで、潜像増感の問題が解決することが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この方法で調製したハロゲン化銀乳剤は、1/100秒程度の比較的高照度露光でも高感度で硬調で、潜像増感の問題も生じないが、レーザー走査露光によるデジタル露光方式で求められる1 $\mu$ 秒の超高照度露光まで高感度を維持しようとする、硬調な階調が得られにくいとするという問題点が明らかになった。また、臭化銀含有率の高い局在相を有する乳剤の調製法により、高照度階調を硬調化する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照。）が、効果が十分でなく、調製の繰返しで性能が安定しないという欠点を有している。

## 【0004】

少なくとも3種類のドーパントを使用して高照度不軌を低減させ、硬調化する方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、硬調な階調が得られるのは減感硬調化作用を有するドーパントを使用しているためで、高感度化とは原理的に相容れないものである。

## 【0005】

高塩化銀乳剤の亜表面に濃度極大を有するIを含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている（例えば、特許文献4参照。）。これにより確かに高照度露光ほど高感度が得られるが、階調はいたって軟調で、光量のダイナミックレンジが限られたデジタル露光には適していないことがわかった。

その他、塩化銀含有率の高い乳剤に様々な形態で臭化銀含有率の高い相を局在含有させることで高感度が得られることが開示されている（例えば、特許文献5参照。）。

## 【0006】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラ

ーゼログラフィー等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらを更に高めることで、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。

また、写真処理サービス業界においては、ユーザーに対するサービス向上の一環として、また生産性向上の手段として迅速に処理できる高画質な写真感光材料が望まれている。この要望に応えるために、現在は高塩化銀乳剤を含有する写真感光材料（以後「高塩化銀プリント材料」とも呼ぶ）を発色現像時間 4 5 秒で処理し、現像工程開始から乾燥工程完了までのトータル処理時間を約 4 分で行う迅速処理が通常行われている（例えば富士写真フイルム（株）製カラー処理 C P - 4 8 S（商品名）等）。しかしながら、他のカラー画像作製方式（例えば静電転写方式、熱転写方式、インクジェット方式）の画像作製の迅速性と比べれば、この高塩化銀プリント材料の迅速現像処理システムでも、未だ満足のいく迅速性とは言い難く、高塩化銀カラープリント材料の現像開始から乾燥終了までのトータル処理時間が 1 ～ 2 分レベルの超迅速処理が望まれている。

#### 【 0 0 0 7 】

超迅速処理適性の向上の手段としては、高活性カプラーや発色色素の分子吸光係数の大きいカプラーの採用による有機素材塗設量の減量、並びに親水性バインダー塗設量の削減、現像速度の速いハロゲン化銀乳剤の採用、などが検討されている。また、塗布する親水性コロイドの量に制限を設けることが提案されている（例えば、特許文献 6 参照。）が、デジタル露光適性と現像開始から乾燥終了までのトータル処理時間が 1 ～ 2 分レベルの超迅速処理適性の両立に対しては不十分である。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【特許文献 1】

特公平 7 - 3 4 1 0 3 号公報

##### 【特許文献 2】

米国特許第 5, 6 9 1, 1 1 9 号明細書

**【特許文献 3】**

米国特許第 5, 783, 378 号明細書

**【特許文献 4】**

米国特許第 5, 736, 310 号明細書

**【特許文献 5】**

米国特許第 5, 399, 475 号明細書

**【特許文献 6】**

特開平 3-21947 号公報

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明者らは、鋭意検討を行い、臭化銀含有相と沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を、親水性バインダーの塗設量の少ない感光材料に適用した。ところが、この場合、イエローの圧力減感筋が発生し、問題となるという意外な現象が明らかとなった。

従って、本発明は、前記および上記の問題点を克服し、レーザー走査露光のようなデジタル露光においても高感かつ硬調であり、耐圧力性に優れ、かつ迅速処理適性のあるハロゲン化銀カラー写真感光材料およびこれを用いた画像形成方法を提供することである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

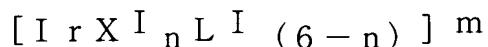
本発明の上記課題は以下の手段により達成される。

(1) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とす



るハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

(2) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、沃化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

【0011】

(3) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相と沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を

含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)

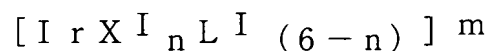


式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

(以上 (1) ~ (3) 項を本発明の第一の態様という。)

(4) 支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該写真構成層中の総塗設銀量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  以上  $0.5 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有し、臭化銀含有相と沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率 90 mol % 以上のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。

(上記 (4) 項を本発明の第二の態様という。)

### 【0012】

(5) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が下記一般式 (IA) で表される金属錯体であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IA)

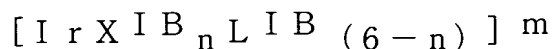


式中、 $X^{IA}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し

、 $L I A$ は $X I A$ とは異なる任意の無機配位子を表す。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。

(6) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が下記一般式 (I B) で表される金属錯体であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

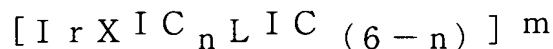
一般式 (I B)



式中、 $X I B$ はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L I B$ は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素原子または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表す。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。

(7) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が下記一般式 (I C) で表される金属錯体であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

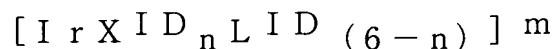
一般式 (I C)



式中、 $X I C$ はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L I C$ は5員環配位子で、環骨格中に少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を有する配位子であって、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を有してもよい。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。

(8) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が下記一般式 (I D) で表される金属錯体であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I D)



式中、 $X I D$ はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L I D$ は5員環配位子で、環骨格中に少なくとも2つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を有する配位子であって、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換

基を有してもよい。nは3、4または5を表し、mは5-~1-、0または1+を表す。

(9) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が球相当径0.6  $\mu\text{m}$ 以下のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする(1)~(8)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(10) (1)~(9)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、レーザー走査露光後、ドライ トゥー ドライの所要時間を90秒以下として現像処理することを特徴とする画像形成方法。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明は、支持体上にイエロー発色感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層の各層を少なくとも一層ずつ有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該支持体上に乳剤層が塗布された側の親水性バインダーの総量が6.0  $\text{g}/\text{m}^2$ 以下であるかまたは写真構成層中の総塗設銀量が0.2  $\text{g}/\text{m}^2$ ~0.5  $\text{g}/\text{m}^2$ であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に前記一般式(I)で表される金属錯体から選ばれる少なくとも1種を含有し、臭化銀含有相および/または沃化銀含有相が層状に形成されている塩化銀含有率90mol%以上のハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料、ならびに該ハロゲン化銀カラー写真感光材料をレーザー走査露光後、現像処理工程におけるドライ トゥー ドライ(Dry to Dry)の所要時間が90秒以下で現像処理する画像形成方法である。

### 【0014】

最初に、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に関して説明する。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の形状に特に制限はないが、実質的に{100}面を持つ立方体または14面体の結晶粒子(これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい)、8面体の結

晶粒子、または全投影面積の50%以上が  $\{100\}$  面または  $\{111\}$  面からなるアスペクト比2以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。本発明では、立方体あるいは14面体粒子であることが更に好ましい。

#### 【0015】

本発明に用いられる塩化銀含有率90mol%以上のハロゲン化銀乳剤は、塩化銀含有率が90mol%以上であるハロゲン化銀粒子を含んでなるハロゲン化銀乳剤であり、迅速処理性の観点から、塩化銀含有率は93mol%以上が好ましく、95mol%以上が更に好ましい。臭化銀含有率は硬調で潜像安定性に優れることから0.1~7mol%であることが好ましく、0.5~5mol%であることが更に好ましい。沃化銀含有率は高照度露光で高感度かつ硬調であることから0.02~1mol%であることが好ましく、0.05~0.50mol%が更に好ましく、0.07~0.40mol%が最も好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、塩臭化銀乳剤、塩沃化銀乳剤または塩臭沃化銀乳剤であり、好ましくは塩臭沃化銀乳剤である。

#### 【0016】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および沃化銀含有相のいずれか一方、または両方を有する。このうち、好ましくは臭化銀含有相と沃化銀含有相の両方を含むハロゲン化銀粒子である。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成しても良く、広がりをもたない極大点であってもよい。ただし、本発明においては、臭化銀あるいは沃化銀含有相のいずれか、若しくは両方が層状である。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5mol%以上（好ましくは5mol%~85mol%）であることが好ましく、10mol%~80mol%であることが更に好ましく、15mol%~50mol%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3mol%以上（好ましくは0.3mol%~10mol%）で

あることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1モル%～5モル%であることが最も好ましい。またこのような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、最低1個の含有相を有する必要がある。

#### 【0017】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相と沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

#### 【0018】

このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

#### 【0019】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相と沃化銀含有相は、粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していても良く、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいため沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃

化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

#### 【0020】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまうおそれがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

#### 【0021】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加しても良い。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加しても良い。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは沃化銀粒子を用いることもできる。

#### 【0022】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行っても良く、またある一定期間かけて行っても良い。高塩化物乳剤への沃化物イオン

の導入位置には、高感度で低被りな乳剤を得る上で次のような好ましい位置がある。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのが良い。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのが良い。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのが良い。

#### 【0023】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFT型TOF-SIMS (商品名) を用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書 二次イオン質量分析法」丸善株式会社 (1999年発行) に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明に用いられる乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

#### 【0024】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の電子徐放時間は、10<sup>-5</sup>秒から10秒の間であることが好ましい。ここで、電子徐放時間とは、ハロゲン化銀乳剤に露光を与えた場合、ハロゲン化銀結晶中に発生した光電子が結晶中にある電子トラップに捕らえられ、再び放出されるまでの時間である。電子徐放時間が10<sup>-5</sup>秒より短いと高照度露光で高感度で硬調な階調が得られにくく、10秒よ



り長いと露光後短時間で処理するまでの間に潜像増感の問題を生じる。電子徐放時間は、 $10^{-4}$ 秒から10秒の間が更に好ましく、 $10^{-3}$ 秒から1秒の間が最も好ましい。

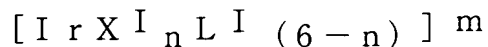
#### 【0025】

電子徐放時間は、ダブルパルス光伝導法で測定することができる。マイクロ波光伝導法あるいはラジオ波光伝導法を用い、1発目の短時間露光を与えその後ある一定時間の後2発目の短時間露光を与える。1発目の露光でハロゲン化銀結晶中の電子トラップに電子が捕らえられ、その直後に2発目の露光を与えると電子トラップが詰まっているため、2発目の光伝導シグナルは大きくなる。2回の露光間隔を十分置き、1発目の露光で電子トラップに捕らえられた電子が既に放出されている場合は、2発目の光伝導シグナルはほぼ元の大きさに戻っている。2回の露光間隔を変え2発目の光伝導シグナル強度の露光間隔依存性を取ると、露光間隔と共に2発目の光伝導シグナル強度が減少してゆく様子が測定できる。これが光電子の電子トラップからの徐放時間を表している。電子徐放は、露光後ある一定時間の間連続的に起こり続ける場合があるが、 $10^{-5}$ 秒から10秒の間に徐放が観測されることが好ましい。 $10^{-4}$ 秒から10秒の間に徐放が観測されることが好ましく、 $10^{-3}$ 秒から1秒の間に徐放が観測されることが更に好ましい。

#### 【0026】

本発明で使用する下記一般式 (I) で表される金属錯体について説明する。

一般式 (I)



式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は  $5- \sim 1-$ 、0 または  $1+$  を表す。なお、 $m$  が  $5- \sim 1-$  とは、 $5-$ 、 $4-$ 、 $3-$ 、 $2-$  または  $1-$  のことである。

ここで、3～5個の  $X^I$  は互いに同一でも異なってもよく、また  $L^I$  が複数存在する場合、複数の  $L^I$  は互いに同一でも異なってもよい。

上記において、擬ハロゲン (ハロゲノイド) イオンとは、ハロゲンイオンに似

た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン ( $\text{CN}^-$ )、チオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ )、セレノシアン酸イオン ( $\text{SeCN}^-$ )、テルロシアン酸イオン ( $\text{TeCN}^-$ )、アジドジチオ炭酸イオン ( $\text{SCSN}_3^-$ )、雷酸イオン ( $\text{ONC}^-$ )、アジ化物イオン ( $\text{N}_3^-$ )、イソシアン酸イオン ( $\text{NCO}^-$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^{2-}$ )、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) 等が挙げられる。

$\text{X}^{\text{I}}$  として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 $\text{L}^{\text{I}}$  には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

なお、 $m$  は 4-、3-、2-、1-、0 または 1+ である場合が好ましい。

#### 【0027】

一般式 (I) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IA)



式中、 $\text{X}^{\text{IA}}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{IA}}$  は  $\text{X}^{\text{IA}}$  とは異なる任意の無機配位子を表す。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。

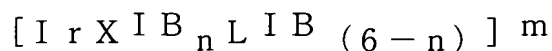
$\text{X}^{\text{IA}}$  は一般式 (I) の  $\text{X}^{\text{I}}$  と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $\text{L}^{\text{IA}}$  として好ましくは水、 $\text{OCN}$ 、アンモニア、ホスフィン、カルボニルであり、特に水であることが好ましい。

ここで、3 ~ 5 個の  $\text{X}^{\text{IA}}$  は互いに同一でも異なってもよく、また  $\text{L}^{\text{IA}}$  が複数存在する場合、複数の  $\text{L}^{\text{IA}}$  は互いに同一でも異なってもよい。

#### 【0028】

一般式 (I) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IB) で表される金属錯体が更に好ましい。

## 一般式 (I B)



式中、 $X^{IB}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IB}$  は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素原子または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表す。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。

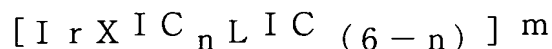
$X^{IB}$  は一般式 (I) の  $X^I$  と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{IB}$  は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表すが、シアニ化物イオンは含めない。 $L^{IB}$  は複素環化合物が好ましい。より好ましくは 5 員環化合物を配位子とする錯体であり、5 員環化合物の中でも少なくとも 1 つの窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子を 5 員環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましい。

ここで、3 ~ 5 個の  $X^{IB}$  は互いに同一でも異なってもよく、また  $L^{IB}$  が複数存在する場合、複数の  $L^{IB}$  は互いに同一でも異なってもよい。

## 【0029】

一般式 (I B) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (I C) で表される金属錯体が更に好ましい。

## 一般式 (I C)



式中、 $X^{IC}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IC}$  は 5 員環配位子で、環骨格中に少なくとも 1 つの窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子を有する配位子であって、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を有してもよい。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。

$X^{IC}$  は一般式 (I) の  $X^I$  と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{IC}$  中の環骨格中の炭素原子上の置換基としては、 $n$ -プロピル基より小さな体積を持つ置換基であることが好ましい。置換基としてメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チ

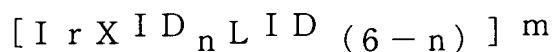
オシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましい。

ここで、3～5個のX<sup>I</sup>Cは互いに同一でも異なってもよく、またL<sup>I</sup>Cが複数存在する場合、複数のL<sup>I</sup>Cは互いに同一でも異なってもよい。

### 【0030】

一般式(I C)の金属錯体の中でも、下記一般式(I D)で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式(I D)



式中、X<sup>ID</sup>はハロゲンイオンまたはシアン酸以外の擬ハロゲンイオンを表し、L<sup>ID</sup>は5員環配位子で、環骨格中に少なくとも2つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を有する配位子であって、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を有してもよい。nは3、4または5を表し、mは5-～1-、0または1+を表す。

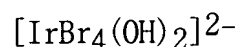
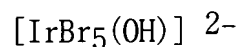
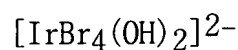
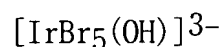
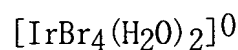
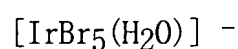
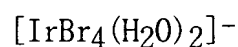
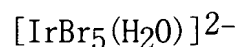
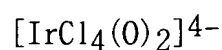
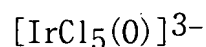
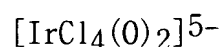
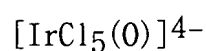
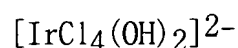
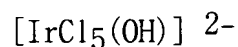
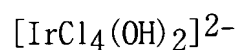
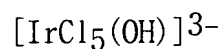
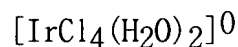
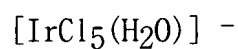
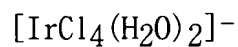
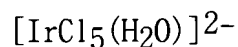
X<sup>ID</sup>は一般式(I)のX<sup>I</sup>と同義であり、好ましい範囲も同じである。L<sup>ID</sup>として好ましくはチアジアゾールを骨格とする化合物であり、化合物中の炭素原子には水素以外の置換基が結合することが好ましい。置換基として好ましくはハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシル基、メトキシカルボキシル基、アシル基、アセチル基、クロロホルミル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、メチルアミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基またはアジド基であり、より好ましくは、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、クロロホルミル基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基、ヒドロキシイミノ基、ニト

ロソ基、ニトロ基、または、アジド基である。中でも塩素、臭素、クロロホルミル基、イソシアノ基、イソチオシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、チオイソシアナト基が特に好ましい。nとして好ましくは4または5、mとして好ましくは2または1である。

ここで、3～5個のX I Dは互いに同一でも異なってもよく、またL I Dが複数存在する場合、複数のL I Dは互いに同一でも異なってもよい。

### 【0031】

以下に一般式 (I) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



$[\text{IrBr}_5(0)]^{4-}$   
 $[\text{IrBr}_4(0)_2]^{5-}$   
 $[\text{IrBr}_5(0)]^{3-}$   
 $[\text{IrBr}_4(0)_2]^{4-}$   
 $[\text{IrCl}_5(\text{OCN})]^{3-}$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{OCN})]^{3-}$   
 $[\text{IrCl}_5(\text{チアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(\text{チアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_3(\text{チアゾール})_3]^0$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{チアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{チアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_3(\text{チアゾール})_3]^0$   
 $[\text{IrCl}_5(5\text{-メチルチアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(5\text{-メチルチアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(5\text{-メチルチアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(5\text{-メチルチアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(5\text{-クロロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(5\text{-クロロチアジアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(5\text{-クロロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(5\text{-クロロチアジアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(2\text{-ブロモ-5-クロロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(2\text{-ブロモ-5-クロロチアジアゾール})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(2\text{-ブロモ-5-クロロチアジアゾール})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(2\text{-ブロモ-5-クロロチアジアゾール})_2]^{-}$

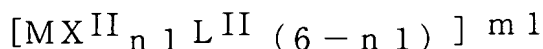
これらの中でも特に、 $[\text{IrCl}_5(5\text{-メチルチアゾール})]^{2-}$ あるいは $[\text{IrCl}_5(2\text{-クロ$

ロ-5-フルオロチアジアゾール)]<sup>2-</sup>が好ましい。

### 【0032】

本発明においては下記一般式 (II) で表される金属錯体も好ましく用いられる。

一般式 (II)



式中、MはCr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、PdまたはPtを表し、X<sup>II</sup>はハロゲンイオンを表し、L<sup>II</sup>はX<sup>II</sup>とは異なる任意の配位子を表す。n<sub>1</sub>は3、4、5または6を表し、m<sub>1</sub>は4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

X<sup>II</sup>はフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。L<sup>II</sup>は無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。L<sup>II</sup>として好ましくはH<sub>2</sub>O、NO、NS、OHまたはOである。

### 【0033】

一般式 (II) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IIA) で表される金属錯体が好ましい。

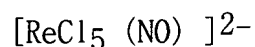
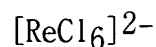
一般式 (IIA)

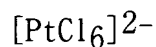
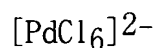
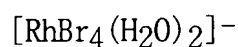
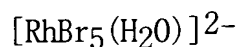
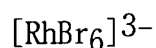
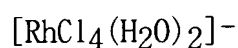
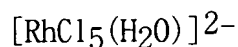
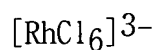
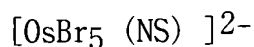
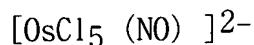
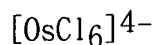
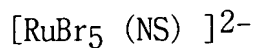
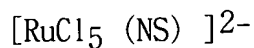
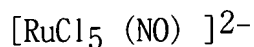
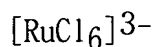
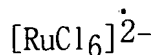


式中、M<sup>IIA</sup>はRe、Ru、OsまたはRhを表し、X<sup>IIA</sup>はハロゲンイオンを表す。L<sup>IIA</sup>はM<sup>IIA</sup>がRe、RuまたはOsの場合、NOまたはNSを表し、M<sup>IIA</sup>がRhの場合、H<sub>2</sub>O、OHまたはOを表す。n<sub>1</sub>は3、4、5または6を表し、mは4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

### 【0034】

以下に一般式 (II) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。





### 【 0 0 3 5 】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。

一般式（I）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-10}$  モルから  $1 \times 10^{-3}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-8}$  モルから  $1 \times 10^{-5}$  モル添加することが最も好ましい。一般式（II）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-11}$  モルから  $1 \times 10^{-6}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-7}$  モル添加することが



最も好ましい。

#### 【0036】

本発明において上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

#### 【0037】

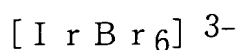
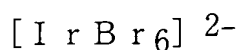
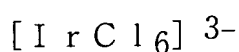
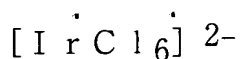
これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平4-208936号、特開平2-125245号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。

#### 【0038】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式(I)で表されるイリジウム錯体以外にも、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

#### 【0039】

以下に、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



#### 【0040】

本発明においては、イリジウム以外に他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、最も好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

#### 【0041】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、イリジウムとこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化

物イオンは中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は粒子形成中に銀1モル当たり  $1 \times 10^{-8}$  モルから  $1 \times 10^{-2}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6}$  モルから  $5 \times 10^{-4}$  モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は粒子形成中に銀1モル当たり  $1 \times 10^{-10}$  モルから  $1 \times 10^{-6}$  モル添加することが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-6}$  モル添加することである。

#### 【0042】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明に用いられる乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明において全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

#### 【0043】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、含有する粒子の球相当径が、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは  $0.1 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ ）であることが好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは  $0.15 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）であることが更に好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下（好ましくは  $0.2 \mu\text{m} \sim 0.$

4  $\mu\text{m}$ ) であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.5  $\mu\text{m}$  以下（好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 0.5  $\mu\text{m}$ ）であることが好ましく、0.4  $\mu\text{m}$  以下（好ましくは 0.15  $\mu\text{m}$  ~ 0.4  $\mu\text{m}$ ）であることが更に好ましく、0.3  $\mu\text{m}$  以下（好ましくは 0.15  $\mu\text{m}$  ~ 0.3  $\mu\text{m}$ ）であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径 0.6  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.48  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.5  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.40  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.4  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.32  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径 0.3  $\mu\text{m}$  の粒子は辺長約 0.24  $\mu\text{m}$  の立方体粒子に相当する。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。

なお、本発明で規定するハロゲン化銀乳剤は、いずれのハロゲン化銀乳剤層で使用しても構わないが、特にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層が好ましく、さらに好ましくは全てのハロゲン化銀乳剤層で使用する場合である。

#### 【0044】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金（I）錯体及び有機配位子を有する金（I）化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金（I）錯体としては、例えばジチオシアン酸金（I）カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を

用いることができる。

#### 【0045】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウム　ビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

また、米国特許第3,503,749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5,620,841号、同第5,912,112号、同第5,620,841号、同第5,939,245号、同第5,912,111号に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0046】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Reserch Disclosure, 37154）、ソリッド ステート イオニクス（Solid State Ionics）第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B 第263巻、1328頁、

1966年刊等に記載されている。上記Research Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50 nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10 nm以下がより好ましく、平均粒径3 nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 $Au_2S_1$ でもよく、 $Au_2S_1 \sim Au_2S_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $Au_2S_{1.1} \sim Au_2S_{1.8}$ が更に好ましい。

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICPやヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン（硫化水素やその塩を含む）が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に依りて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0047】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^-$ を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表す。 $AuCh^-$ を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$ で表される金化合物が挙げられる。ここで、Lは $AuCh$ と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、 $Ch-L$ とともに更に一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $AuCh-L$ で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させるとChがSの場合、 $AgAuS$ を、ChがSeの場合 $AgAuSe$ を、ChがTeの場合、 $AgAuTe$ を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、Lがアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記式( $AuCh_1$ )、

式 (A u C h 2) または式 (A u C h 3) で表される化合物が挙げられる。

【0048】

式 (A u C h 1)

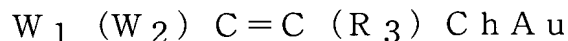


ここで、A u は A u (I) を表し、C h は硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、M は置換または無置換のメチレン基を表し、X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、N R<sub>2</sub> を表し、R<sub>1</sub> は、X と結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、R<sub>2</sub> は、水素原子または置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。R<sub>1</sub> と M は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (A u C h 1) で表される化合物において、C h が硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、X は酸素原子または硫黄原子が好ましく、R<sub>1</sub> はアルキル基またはアリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖の A u (I) 塩（α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖の A u (I) 塩（金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等）、テルロ糖の A u (I) 塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位の水酸基がそれぞれ S H 基、S e H 基、T e H 基に置き換わった化合物を表す。

【0049】

式 (A u C h 2)



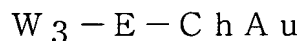
ここで、A u は A u (I) を表し、C h は硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、R<sub>3</sub> 及び W<sub>2</sub> は、各々独立に水素原子または置換基（例えば、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、W<sub>1</sub> はハメットの置換基定数 σ<sub>p</sub> 値が正の値である電子吸引性基を表す。R<sub>3</sub> と W<sub>1</sub>、R<sub>3</sub> と W<sub>2</sub>、W<sub>1</sub> と W<sub>2</sub> は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (A u c h 2) で表される化合物において、C h が硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、R<sub>3</sub> は、水素原子またはアルキル基が好ましく、W<sub>1</sub>

及び  $W_2$  は各々独立にハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHSAu$ 、 $CH_3CO(CH_3OCO)C=CHSAu$  などが挙げられる。

### 【0050】

式  $(AuCh_3)$



ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、 $E$  は置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 $W_3$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が正の値である電子吸引性基を表す。

式  $(AuCh_3)$  で表される化合物において、 $Ch$  が硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、 $E$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 $W_3$  はハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり  $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル、好ましくは  $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$  モルである。

### 【0051】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

### 【0052】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 62-215272 号公報の第 39 頁～第 72 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に EP 0447647 号に記載された 5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

### 【0053】



また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 11-109576 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 11-327094 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号 0036～0071 は本願の明細書に取り込むことができる。）  
、特開平 11-143011 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンジスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンジスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 556, 741 号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 556, 741 号明細書の第 4 欄の第 56 行～第 11 欄の第 22 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平 11-102045 号公報の一般式（I）～（III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

#### 【0054】

また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964 年) に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 62-215272 号公報の第 22 頁右上欄～第 38 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

**【0055】**

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 $0.5 \times 10^{-6}$  モル～ $1.0 \times 10^{-2}$  モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-6}$  モル～ $5.0 \times 10^{-3}$  モルの範囲である。

**【0056】**

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有し、かつ、感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層を少なくとも一層含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも一層が、本発明に規定するハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする。本発明において、前記イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。感光性を有しない非発色性の親水性コロイド層としては、特に制限されるものではないが、例えば、混色防止層、紫外線吸収層、保護層などが挙げられる。

**【0057】**

本発明の感光材料は、これらの層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

**【0058】**

本発明の感光材料には、任意の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。本発明においては反射型支持体が好ましい。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィル

ム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDC A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルやNDC Aとテレフタル酸とE Gとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

#### 【0059】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン (例えばポリプロピレン、ポリエチレン) から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40~1.0 g/mlであることが好ましく、0.50~0.70 g/mlがより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは10~100  $\mu$ mが好ましく、15~70  $\mu$ mがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05~0.2が好ましく、0.1~0.15がさらに好ましい。

#### 【0060】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側 (裏面) にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5~50  $\mu$ mが好ましく、10~30  $\mu$ mがより好ましく、さらに密度が0.7~1.1 g/mlであることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-650

24号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

#### 【0061】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3質量%であり、更に好ましくは0.001～0.5質量%である。

#### 【0062】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

#### 【0063】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を0.35～0.8の範囲に設定するのが好ましい。

#### 【0064】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等

で表面処理された酸化チタンを 1 2 質量%以上（より好ましくは 1 4 質量%以上）含有させるのが好ましい。

#### 【0 0 6 5】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 E P 0 3 3 7 4 9 0 A 2 号明細書の第 2 7 ～ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 E P 0 8 1 9 9 7 7 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5 - 1 2 7 3 2 4 号公報、同 5 - 1 2 7 3 2 5 号公報、同 5 - 2 1 6 1 8 5 号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

#### 【0 0 6 6】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては 4 0 0 n m ～ 7 0 0 n m の可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が 0 . 2 以上 3 . 0 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0 . 5 以上 2 . 5 以下、特に 0 . 8 以上 2 . 0 以下が好ましい。

#### 【0 0 6 7】

着色層を形成するためには、任意の方法が適用できる。例えば、特開平 2 - 2 8 2 2 4 4 号公報の 3 頁右上欄から 8 頁に記載された染料や、特開平 3 - 7 9 3

1号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同第3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

#### 【0068】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、ディスプレイ感光材料、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、走査露光用デジタルカラープルーフ、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、ディスプレイ感光材料、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、走査露光用デジタルカラープルーフ、カラー反転印画紙、カラー印画紙が好ましく、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

#### 【0069】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を

含有する場合は、マゼンタカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からは、シアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカップラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

#### 【0070】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許E P 0, 355, 660 A 2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許E P 0, 355, 660 A 2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457 A 2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

#### 【0071】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安

定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表 1 に示す公報の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 0 7 2 】



【表 1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0073】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、

その他、特開昭 62-215272 号公報の第 91 頁右上欄 4 行目～121 頁左上欄 6 行目、特開平 2-33144 号公報の第 3 頁右上欄 14 行目～18 頁左上欄末行目と第 30 頁右上欄 6 行目～35 頁右下欄 11 行目や EP0355, 660 A2 号明細書の第 4 頁 15 行目～27 行目、5 頁 30 行目～28 頁末行目、45 頁 29 行目～31 行目、47 頁 23 行目～63 頁 50 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明は WO98/33760 号の一般式 (II) 及び (III)、特開平 10-221825 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

#### 【0074】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5-313324 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラー及び特開平 6-347960 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの公報に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 10-333297 号公報に記載の一般式 (ADF) で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許 EP0488248 号明細書及び EP0491197 A1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5,888,716 号に記載の 2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4,873,183 号明細書、同第 4,916,051 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8-171185 号公報、同 8-311360 号公報、同 8-339060 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

#### 【0075】

また、特開平 2-33144 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 EP0333185 A2 号明細書に記載の 3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（42

）の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

#### 【0076】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式（I）で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該公報の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー（1）～（47）を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

#### 【0077】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号明細書や同第294,785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリアルオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式（M-I）で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該公報の段落番号0009～0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾー

ルカプラーも好ましく用いられる。

#### 【0078】

また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969 A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552 A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870 A1号明細書、同第953871 A1号明細書、同第953872 A1号明細書、同第953873 A1号明細書、同第953874 A1号明細書、同第953875 A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

#### 【0079】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(又は不存在下で)ローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号明細書)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

#### 【0080】

本発明においては任意の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下

に挙げる公報等に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

#### 【0081】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の公報等に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

#### 【0082】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m<sup>2</sup>以下、更に好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下、最も好ましくは5mg/m<sup>2</sup>以下である。

## 【0083】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

## 【0084】

本発明の第一の態様においては、支持体上に乳剤層が塗設された側の親水性バインダーの総量（総塗設量）は $6\text{ g/m}^2$ 以下（好ましくは $3\text{ g/m}^2 \sim 6\text{ g/m}^2$ ）である。該塗設量は $3\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m} \sim 7.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3\text{ }\mu\text{m} \sim 6.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることがを両立するために、膨潤膜厚が $8\text{ }\mu\text{m} \sim 19\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9\text{ }\mu\text{m} \sim 18\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、 $35^\circ\text{C}$ の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。親水性バインダーとしては各種合成ポリマーでもよいが、ゼラチンが好ましい。

また、本発明の第二の態様における写真構成層中の総塗布銀量は、 $0.2\text{ g/m}^2 \sim 0.5\text{ g/m}^2$ であり、 $0.2\text{ g/m}^2 \sim 0.45\text{ g/m}^2$ であることが更に好ましく、 $0.2\text{ g/m}^2 \sim 0.40\text{ g/m}^2$ であることが最も好ましい。

さらには、本発明の感光材料は、親水性バインダーの総量が上記範囲にあつて、かつ、写真構成層中の総塗布銀量も上記範囲にあることが好ましい。例えば上記親水性バインダーの総塗設量が $6\text{ g/m}^2$ 以下（好ましくは $3\text{ g/m}^2 \sim 6\text{ g/m}^2$ ）であり、かつ、上記総塗布銀量が $0.2\text{ g/m}^2 \sim 0.5\text{ g/m}^2$ である場合が、より好ましい。

## 【0085】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節

等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、任意の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは任意の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0086】

本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

#### 【0087】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画

質化のためには好ましい。

#### 【0088】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（S H G）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（S H G）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

#### 【0089】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られる S H G 光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の水色、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を 4 0 0 d p i とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては  $10^{-4}$  秒以下、更に好ましくは  $10^{-6}$  秒以下である。

#### 【0090】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発光波長 4 2 0 n m ~ 4 6 0 n m の青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましい。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

レーザー光源として具体的には、波長 4 3 0 ~ 4 5 0 n m の青色半導体レーザー（2 0 0 1 年 3 月 第 4 8 回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約 9 4 0 n m）を導波路状の反転ドメイン構造を有する L i N b O <sub>3</sub> の S H G 結晶により波長変換して取り出した約 4 7 0 n m の青色



レーザー、半導体レーザー（発振波長 約 1060 nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有する  $\text{LiNbO}_3$  の SHG 結晶により波長変換して取り出した約 530 nm の緑色レーザー、波長約 685 nm の赤色半導体レーザー（日立タイプ No. HL6738MG）、波長約 650 nm の赤色半導体レーザー（日立タイプ No. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

#### 【0091】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平 10-333253 号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開 2000-10206 号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平 11-215312 号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平 11-88619 号公報並びに特開平 10-202950 号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平 10-210206 号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平 10-159187 号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

#### 【0092】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した公報に詳しく記載されている。

#### 【0093】

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第 4,880,726 号明細書に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

本発明においては、欧州特許 EP0789270A1 明細書や同 EP0789480A1 号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

#### 【0094】

本発明の感光材料の処理には、特開平 2-207250 号公報の第 26 頁右下欄 1 行目～34 頁右上欄 9 行目、及び特開平 4-97355 号公報の第 5 頁左上

欄 17 行目～18 頁右下欄 20 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

#### 【0095】

本発明は迅速処理適性を有する感光材料として適用される。発色現像時間は 28 秒以下 2 秒以上、好ましくは 25 秒以下 6 秒以上、より好ましくは 20 秒以下 6 秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは 30 秒以下 2 秒以上、更に好ましくは 25 秒以下 6 秒以上、より好ましくは 20 秒以下 6 秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは 60 秒以下 2 秒以上、更に好ましくは 40 秒以下 6 秒以上である。乾燥時間は 20 秒以下 5 秒以上、好ましくは 10 秒以下 5 秒以上である。

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

本発明の画像形成方法においては、露光後、特に、レーザー走査露光後、現像処理工程において、Dry to Dry の時間を 90 秒以下、好ましくは 15 秒～90 秒、さらに好ましくは 15 秒～75 秒として現像処理する。なお、Dry to Dry とは、本発明においては、現像処理工程において、発色現像時間から乾燥時間までの時間の総時間である。

#### 【0096】

本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と p-フェニレンジアミン系現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する

方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。

アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬又はその前駆体としては、例えば、特開平 8-234388 号公報、同 9-152686 号公報、同 9-152693 号公報、同 9-211814 号公報、同 9-160193 号公報に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

#### 【0097】

また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平 8-297354 号公報、同 9-152695 号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化处理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

#### 【0098】

本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗及び安定化液の処理素材や処理方法は任意のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー I t e m 36544（1994 年 9 月）第 536 頁～第 541 頁、特開平 8-234388 号公報に記載されたものを用いることができる。

#### 【0099】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0100】

## 実施例 1

## (乳剤 B-0 の調製)

石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、pCl 1.7 に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら 50℃ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.3 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加した。40℃ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 168 g を加え、pH 5.5、pCl 1.8 に調整した。得られた粒子は球相当径  $0.51 \mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩化銀乳剤であった。

この乳剤を 40℃ で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い 60℃ にて最適になるように熟成した。40℃ に降温後、増感色素 A をハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、増感色素 B をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1.4 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-0 とした。

## 【0101】

## (乳剤 B-1 の調製)

石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、pCl 1.7 に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら 50℃ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 80% の時

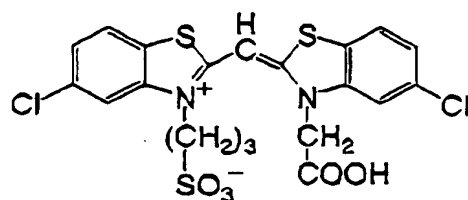
点から 90% の時点にかけて臭化カリウムを、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Br 量が 3 モル% になるように添加した。同じく硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.3 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム水溶液を、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり I 量が 0.3 モル% になるように添加した。40℃ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 168 g を加え、pH 5.5、pCl 1.8 に調整した。得られた粒子は球相当径 0.51  $\mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

この乳剤を 40℃ で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い 60℃ にて最適になるように熟成した。40℃ に降温後、増感色素 A をハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、増感色素 B をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1.4 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

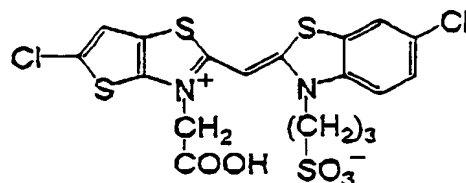
【0102】

## 【化1】

(増感色素A)



(増感色素B)



## 【0103】

(乳剤B-2の調製)

乳剤B-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて添加する $K_4[Ru(CN)_6]$ 水溶液に代えて、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりFe量が $3 \times 10^{-5}$ モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤B-2とした。

## 【0104】

(乳剤B-3の調製)

乳剤B-1とは、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて添加する $K_4[Ru(CN)_6]$ 水溶液に代えて、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりFe量が $3 \times 10^{-5}$ モルになる量を添加し、硝酸銀の添加が82%の時点から88%の時点にかけて添加する $K_2[IrCl_6]$ 水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $3.6 \times 10^{-8}$ モルになる量に変更し、同じく硝酸銀の添加が82%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrBr_6]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が $4.0 \times 10^{-8}$ モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤B-3とした。

## 【0105】

(乳剤B-4の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する  $K_2 [IrCl_6]$  水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $3.6 \times 10^{-8}$  モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir(H_2O)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.6 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-4 とした。

#### 【0106】

(乳剤 B-5 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する  $K_2 [IrCl_6]$  水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.2 \times 10^{-8}$  モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir(5\text{-メチルチアゾール})Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.0 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-5 とした。

#### 【0107】

(乳剤 B-6 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する  $K_2 [IrCl_6]$  水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $8.0 \times 10^{-9}$  モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir(5\text{-メチルチアゾール})Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $8.0 \times 10^{-6}$  モルになる量および  $K_2 [Ir(H_2O)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.1 \times 10^{-6}$  モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-6 とした。

#### 【0108】

(乳剤 B-7 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する  $K_2 [IrCl_6]$  水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.0 \times 10^{-8}$  モルになる量に変更し、同じく硝酸銀の添加が 82% の

時点から 88% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール}) Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ir$  量が  $7.2 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-7 とした。

#### 【0109】

なお、上記の乳剤 B-2 ~ B-7 はハロゲン化銀粒子の球相当径  $0.51 \mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩臭沃化銀乳剤である。

#### 【0110】

(乳剤 B-8 の調製)

石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、 $pCl$  1.7 に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら 50℃ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて臭化カリウムを、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Br$  量が 3 モル% になるように添加した。同じく硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4 [Fe (CN)_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ru$  量が  $3 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2 [Ir Cl_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ir$  量が  $1.0 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加し、同じく硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (2\text{-クロロ-5-フルオロチアジアゾール}) Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり  $Ir$  量が  $7.2 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。40℃ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 168 g を加え、pH 5.5、 $pCl$  1.8 に調整した。得られた粒子は球相当径  $0.51 \mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩臭化銀乳剤であった。

この乳剤を 40℃ で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い 60℃ にて最適になるように熟成した。40℃ に降温後、増感色素 A をハロゲン化銀 1 モ



ルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、増感色素 B をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1.4 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-8 とした。

#### 【0111】

(乳剤 B-9 の調製)

石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、pCl 1.7 に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら 50℃ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4[Fe(CN)_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $1.0 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加し、同じく硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[Ir(2-クロロ-5-フルオロチアジアゾール)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $7.2 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム水溶液を、出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり I 量が 0.3 モル% になるように添加した。40℃ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 168 g を加え、pH 5.5、pCl 1.8 に調整した。得られた粒子は球相当径  $0.51 \mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩沃化銀乳剤であった。

この乳剤を 40℃ で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い 60℃ にて最適になるように熟成した。40℃ に降温後、増感色素 A をハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、増感色素 B をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1.4$

$\times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-4}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2.7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-9 とした。

### 【0112】

(乳剤 G-1 の調製)

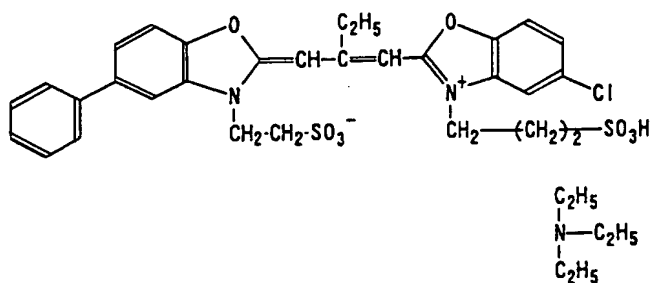
石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、pCl 1.7 に調整し、硝酸銀を 2.12 モル含む水溶液と塩化ナトリウムを 2.2 モル含む水溶液を激しく攪拌しながら 40℃ で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $K_3[RhBr_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Rh 量が  $5.8 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウムを出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Br 量が 4.3 モル% になる量を激しく混合しながら添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ru 量が  $3.0 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.0 \times 10^{-8}$  モルになる量を添加した。更に硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で、沃化カリウム水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり I 量が 0.15 モル% になる量を激しく混合しながら添加した。硝酸銀の添加が 92% の時点から 95% の時点にかけて、 $K_2[Ir(5\text{-メチルチアゾール})Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.0 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。更に、硝酸銀の添加が 95% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が  $5.0 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。40℃ で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン 168 g を加え、pH 5.5、pCl 1.8 に調整した。得られた粒子は球相当径 0.35  $\mu m$ 、変動係数 9% の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

この乳剤を 40℃で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤として金チオグルコースを用い 60℃にて最適になるように熟成した。40℃に降温後、増感色素 C をハロゲン化銀 1 モルあたり  $6 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $2 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり  $8 \times 10^{-4}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 G-1 とした。

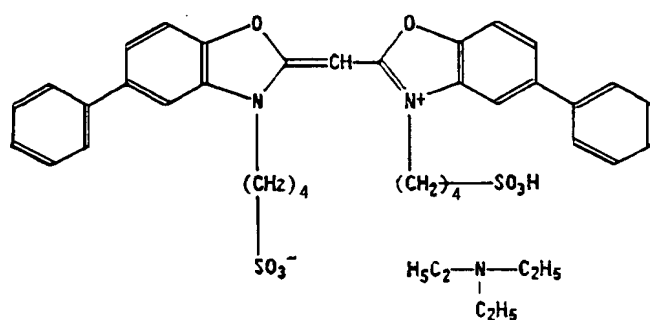
【0113】

## 【化 2】

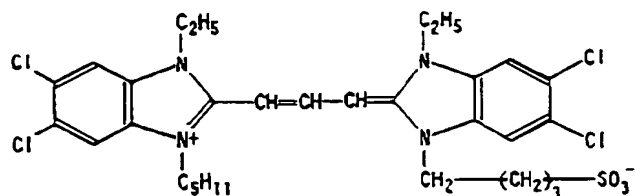
## (増感色素 C)



## (増感色素 D)



## (増感色素 E)



## 【0114】

## (乳剤 G-0 の調製)

乳剤 G-1 の調製において、 $\text{K}_2 [\text{Ir} (5\text{-メチルチアゾール}) \text{Cl}_5]$  および  $\text{K}_2 [\text{Ir} (\text{H}_2\text{O}) \text{Cl}_5]$  を添加しないで調製し、この乳剤を乳剤 G-0 とした。

## 【0115】

## (乳剤 R-1 の調製)

石灰処理ゼラチン 3% 水溶液 1000 ml を pH 5.5、pCl 1.7 に調整

し、硝酸銀を  $2.12$  モル含む水溶液と塩化ナトリウムを  $2.2$  モル含む水溶液を激しく攪拌しながら  $40^{\circ}\text{C}$  で同時に添加混合した。硝酸銀の添加が  $60\%$  の時点から  $80\%$  の時点にかけて、 $\text{K}_3[\text{RhBr}_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Rh}$  量が  $5.8 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が  $80\%$  の時点から  $100\%$  の時点にかけて、臭化カリウムを出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Br}$  量が  $4.3$  モル%になる量を激しく混合しながら添加した。硝酸銀の添加が  $80\%$  の時点から  $90\%$  の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Ru}$  量が  $3 \times 10^{-5}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が  $83\%$  の時点から  $88\%$  の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Ir}$  量が  $5 \times 10^{-9}$  モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が  $90\%$  終了した時点で、沃化カリウム水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{I}$  量が  $0.1$  モル%になる量を激しく混合しながら添加した。硝酸銀の添加が  $92\%$  の時点から  $95\%$  の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{5-メチルチアゾール})\text{Cl}_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Ir}$  量が  $5 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。更に、硝酸銀の添加が  $95\%$  の時点から  $98\%$  の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$  水溶液を出来上がりのハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $\text{Ir}$  量が  $5 \times 10^{-7}$  モルになる量を添加した。 $40^{\circ}\text{C}$  で脱塩処理を施した後、石灰処理ゼラチン  $168\text{ g}$  を加え、 $\text{pH } 5.5$ 、 $\text{pCl } 1.8$  に調整した。得られた粒子は球相当径  $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 、変動係数  $9\%$  の立方体塩臭沃化銀乳剤であった。

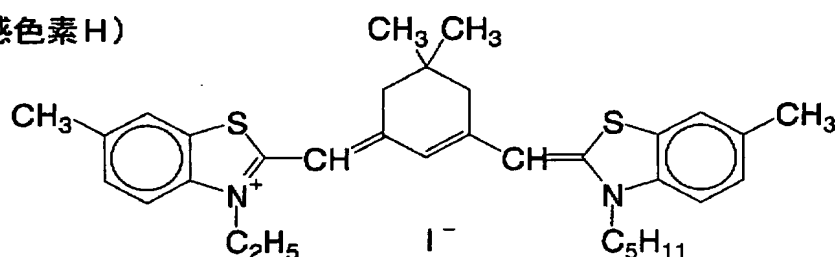
この乳剤を  $40^{\circ}\text{C}$  で溶解し、チオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $2 \times 10^{-5}$  モル添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム  $5$  水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い  $60^{\circ}\text{C}$  にて最適になるように熟成した。 $40^{\circ}\text{C}$  に降温後、増感色素Hをハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $2 \times 10^{-4}$  モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $2 \times 10^{-4}$  モル、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀  $1$  モルあたり  $8 \times 10^{-4}$  モル、

化合物 I をハロゲン化銀 1 モルあたり  $1 \times 10^{-3}$  モル、臭化カリウムをハロゲン化銀 1 モルあたり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-1 とした。

【0116】

【化3】

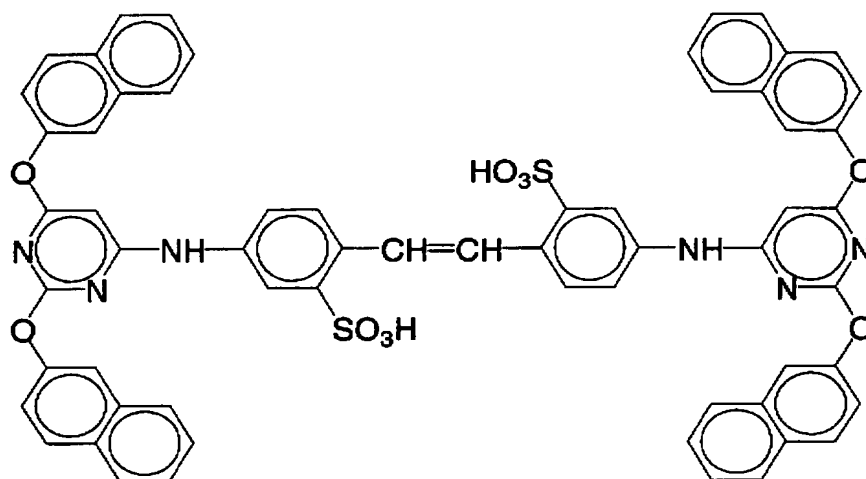
(増感色素 H)



【0117】

【化4】

(化合物 I)



【0118】

(乳剤 R-0 の調製)

乳剤 R-1 の調製において、 $K_2 [Ir (5\text{-メチルチアゾール}) Cl_5]$  および  $K_2 [Ir (H_2O) Cl_5]$  を添加しないで調製し、この乳剤を乳剤 R-0 とした。

## 【0119】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

## 【0120】

## 第一層塗布液調製

イエローカプラー (E x Y-1) 57 g、色像安定剤 (C p d-1) 7 g、色像安定剤 (C p d-2) 4 g、色像安定剤 (C p d-3) 7 g、色像安定剤 (C p d-8) 2 g を溶媒 (S o l v-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B-1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

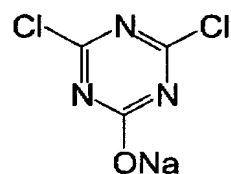
## 【0121】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b-1、A b-2、A b-3、及び A b-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m<sup>2</sup>、60.0 mg/m<sup>2</sup>、5.0 mg/m<sup>2</sup> 及び 10.0 mg/m<sup>2</sup> となるように添加した。

## 【0122】

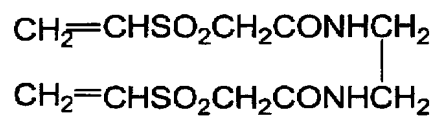
## 【化5】

## (H-1) 硬膜剤

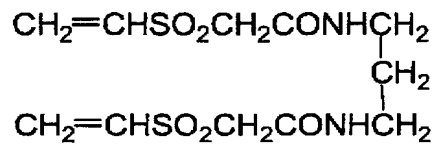


(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

## (H-2) 硬膜剤



## (H-3) 硬膜剤

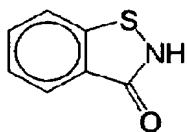


【0123】

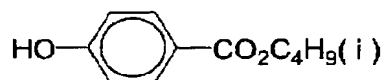


## 【化6】

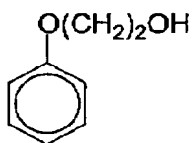
(Ab-1) 防腐剤



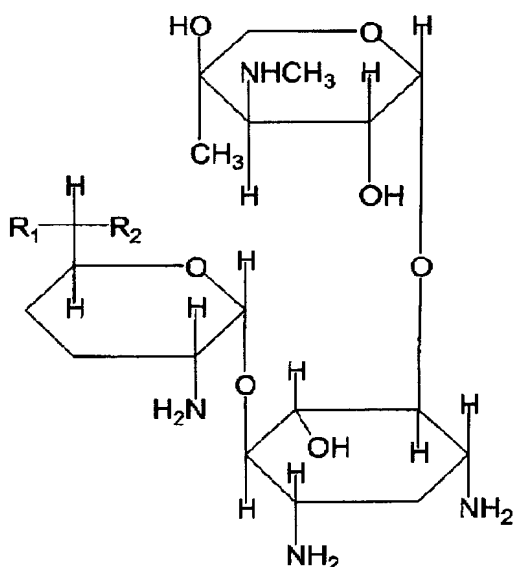
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

## 【0124】

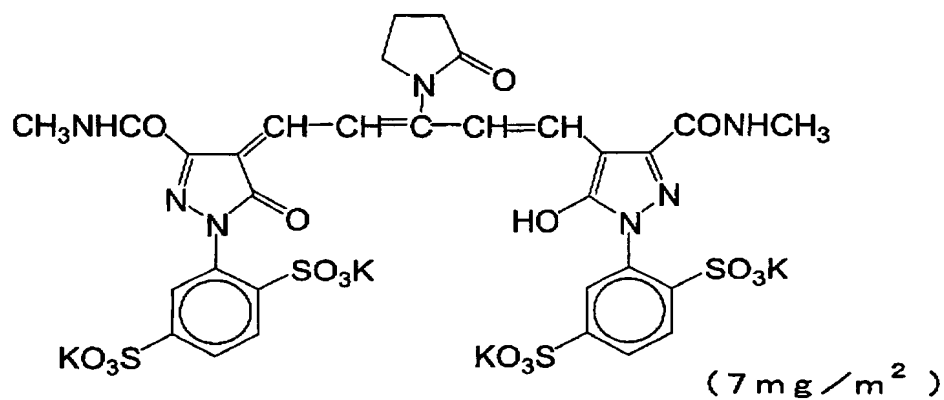
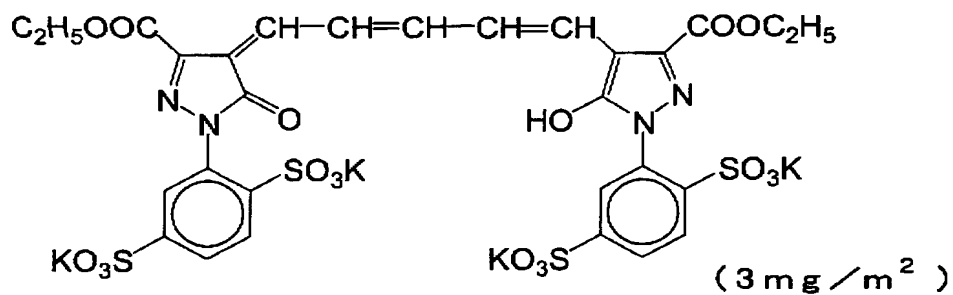
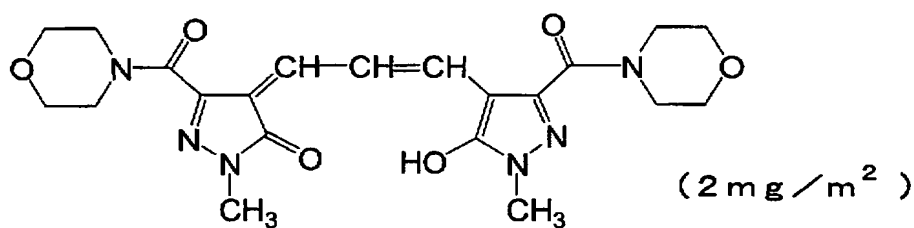
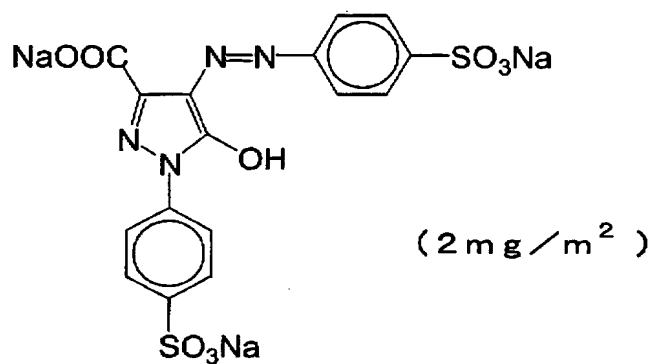
また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ および $0.6 \text{ mg/m}^2$ となるように添加した。

赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量

比 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0) を 0. 0 5 g / m<sup>2</sup> 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 m g / m<sup>2</sup>、6 m g / m<sup>2</sup>、1 8 m g / m<sup>2</sup> となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【 0 1 2 5 】

【化7】



【0126】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 ( $\text{TiO}_2$ ; 含有率 16 質量%、 $\text{ZnO}$ ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 B-1	0.19
ゼラチン	1.00
イエローカプラー (Ex Y-1)	0.46
色像安定剤 (Cpd-1)	0.06
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
色像安定剤 (Cpd-3)	0.06
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
溶媒 (Sol v-1)	0.17

【0127】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.50
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
色像安定剤 (Cpd-5)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Sol v-1)	0.03
溶媒 (Sol v-2)	0.11

【0128】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G-0	0.12
ゼラチン	1.36

マゼンタカプラー (E x M)	0. 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 1 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 2
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0. 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0. 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0. 2 0

## 【0 1 2 9】

## 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 3 6
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0. 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0. 0 8

## 【0 1 3 0】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 0	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0. 1 3
シアンカプラー (E x C - 3)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 6

色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

**【 0 1 3 1 】**

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

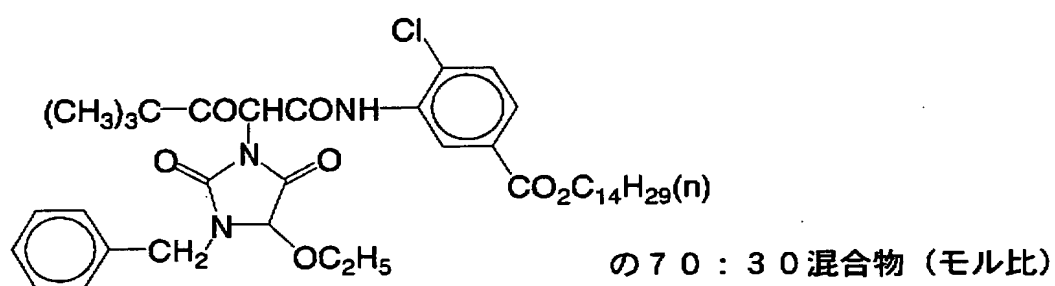
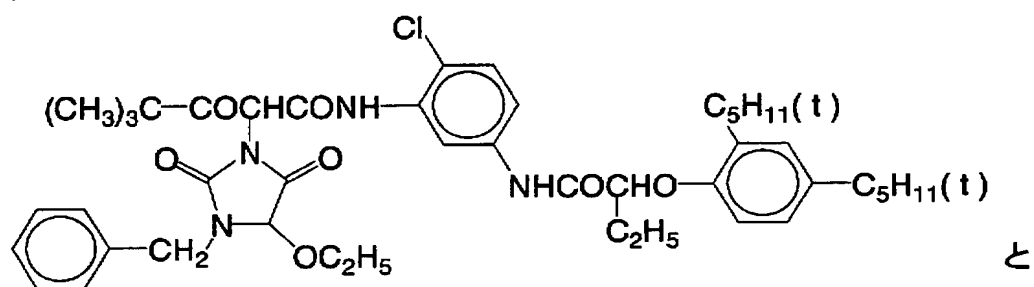
## 第七層 (保護層)

ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

**【 0 1 3 2 】**

【化 8】

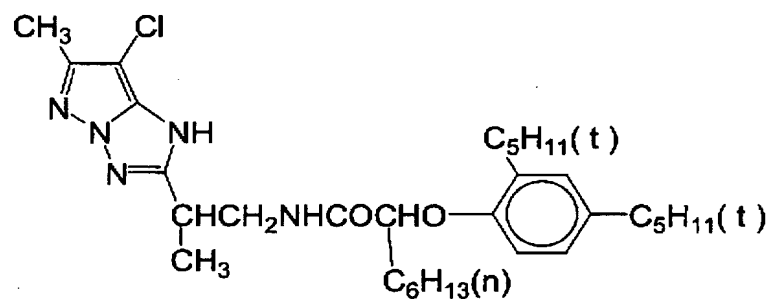
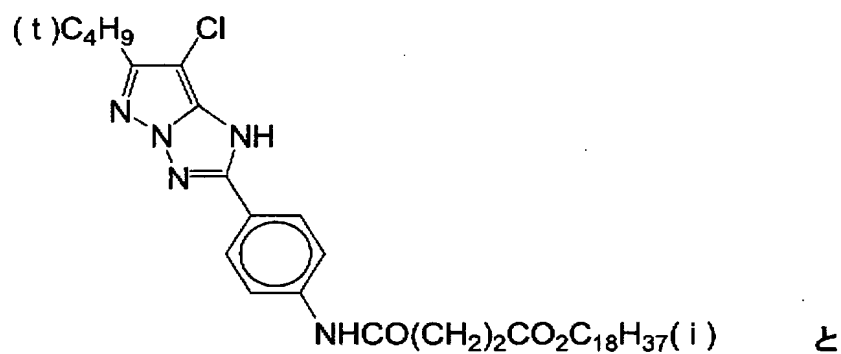
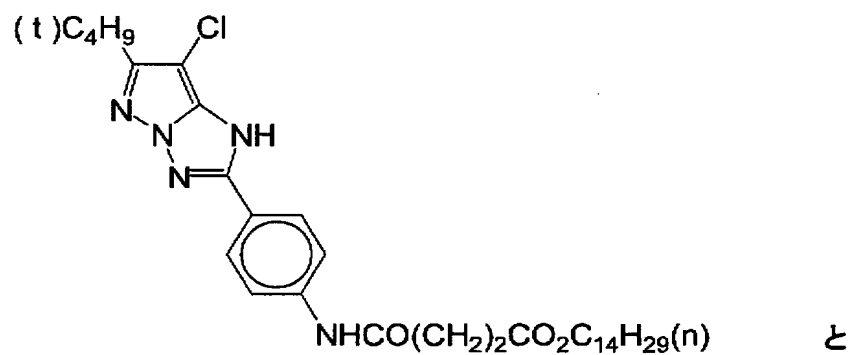
(E x Y-1) イエローカブラー



【 0 1 3 3 】

## 【化9】

(E x M) マゼンタカプラー



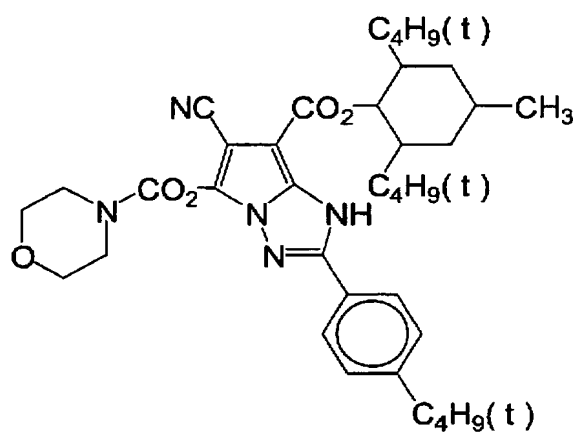
の 40 : 40 : 20 混合物 (モル比)

【0134】

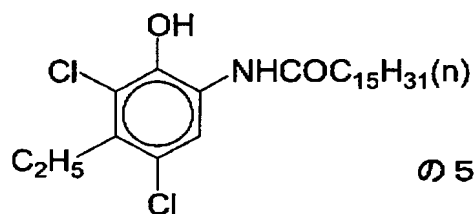
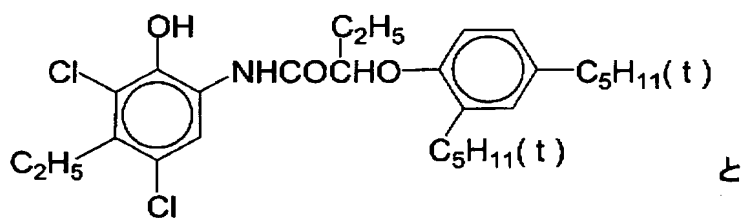
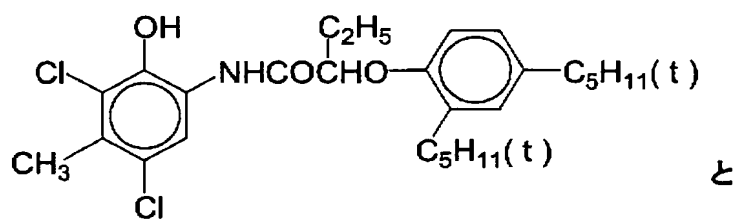


【化10】

(Ex C-2) シアンカプラー



(Ex C-3) シアンカプラー

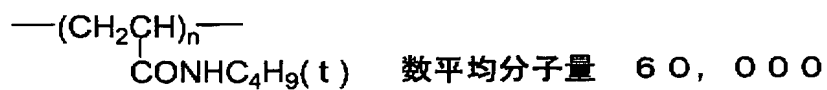


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

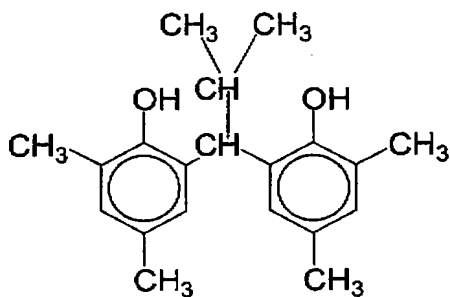
【0135】

## 【化 11】

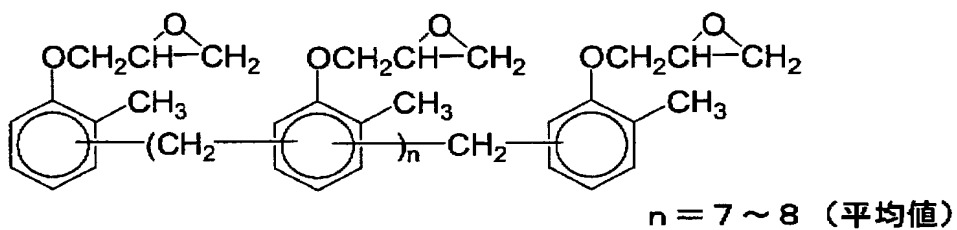
## (Cpd-1) 色像安定剤



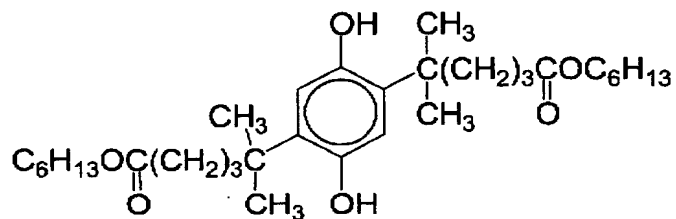
## (Cpd-2) 色像安定剤



## (Cpd-3) 色像安定剤



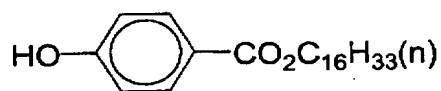
## (Cpd-4) 混色防止剤



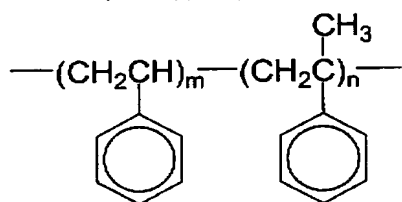
## 【0136】

## 【化12】

## (Cpd-5) 色像安定剤



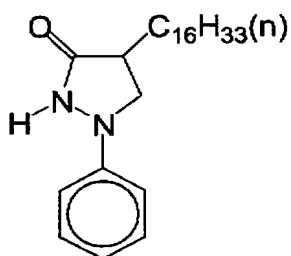
## (Cpd-6) 色像安定剤



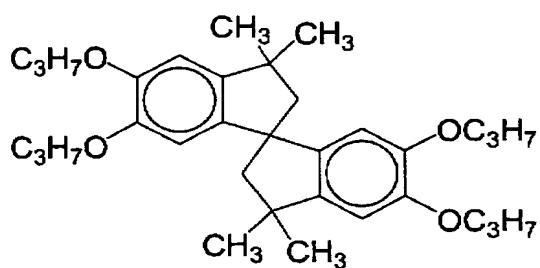
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$ 

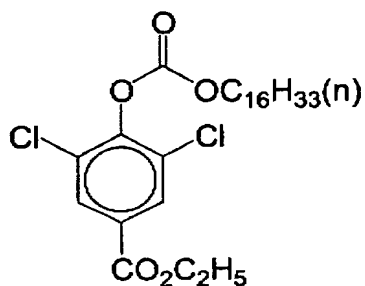
## (Cpd-7) 色像安定剤



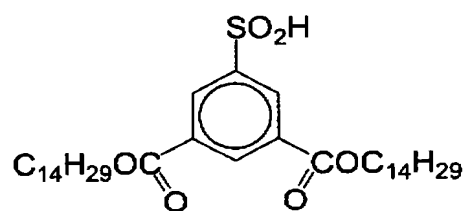
## (Cpd-8) 色像安定剤



## (Cpd-9) 色像安定剤



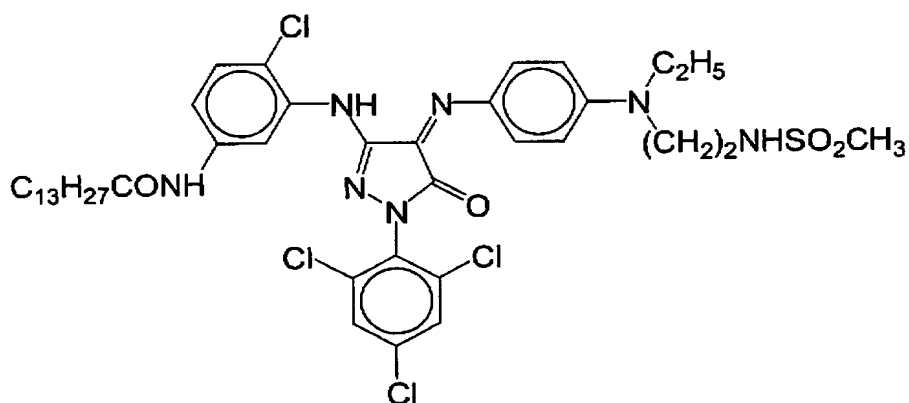
## (Cpd-10) 色像安定剤



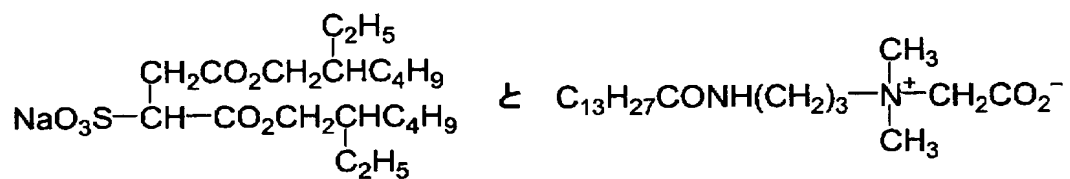
## 【0137】

【化 13】

(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤

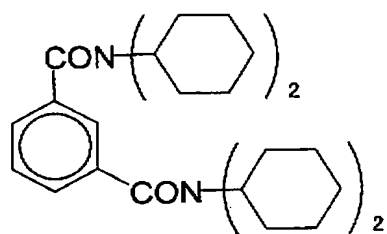


の 7 : 3 混合物 (モル比)

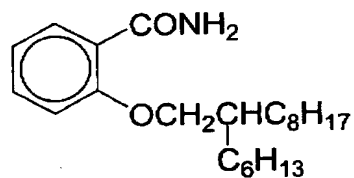
【0138】

【化 14】

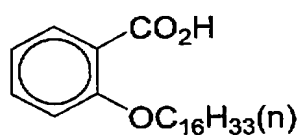
(C p d - 14)



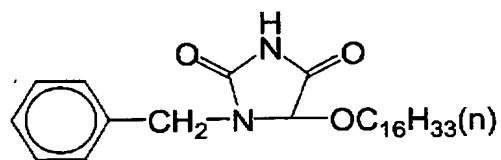
(C p d - 15)



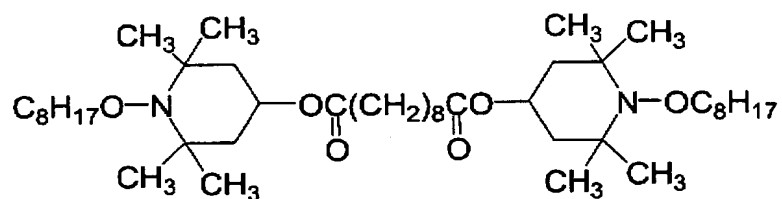
(C p d - 16)



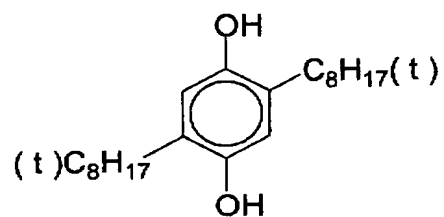
(C p d - 17)



(C p d - 18)



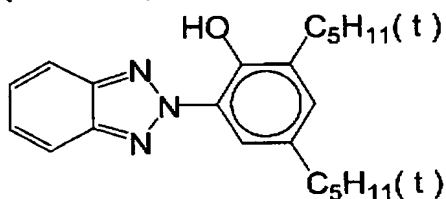
(C p d - 19) 混色防止剤



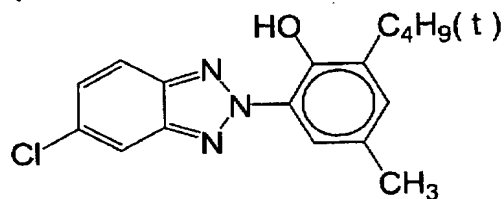
【0139】

## 【化15】

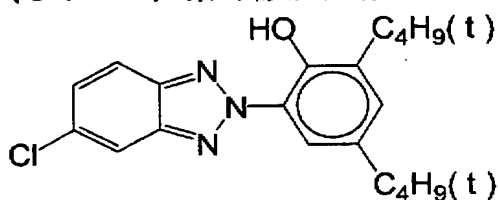
(UV-1) 紫外線吸収剤



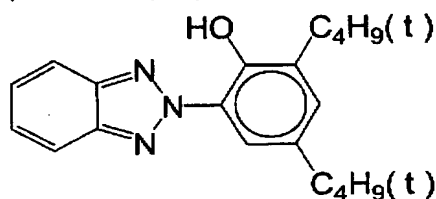
(UV-2) 紫外線吸収剤



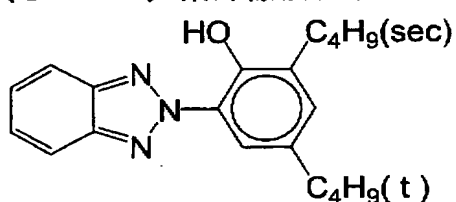
(UV-3) 紫外線吸収剤



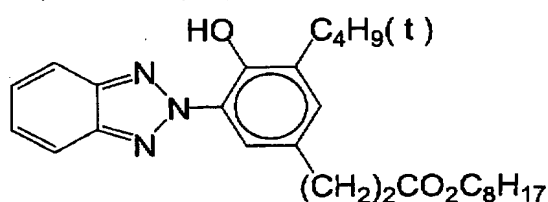
(UV-4) 紫外線吸収剤



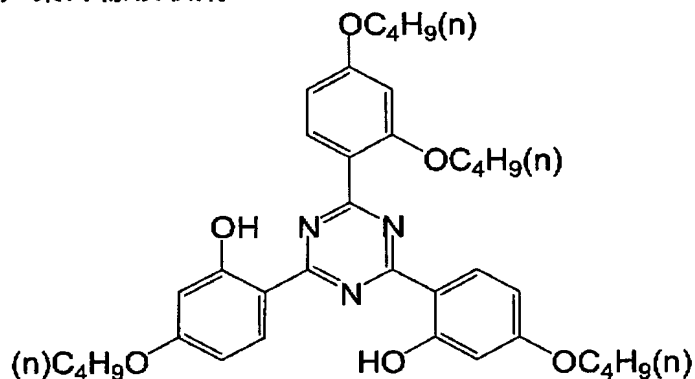
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

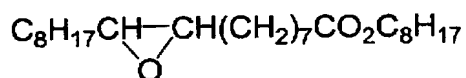
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

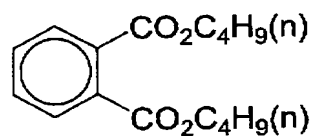
【0140】

## 【化16】

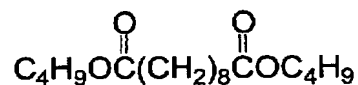
(Solv-1)



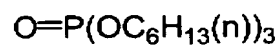
(Solv-2)



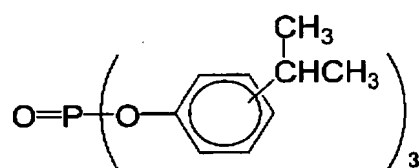
(Solv-3)



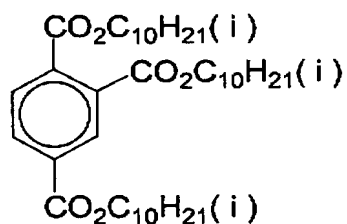
(Solv-4)



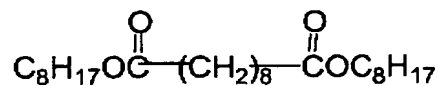
(Solv-5)



(Solv-7)



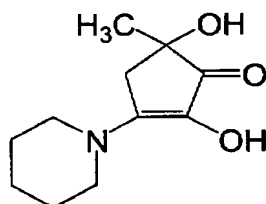
(Solv-8)



【0141】

## 【化17】

(S1-4)



【0142】

以上のようにして得られた試料を、試料101とした。試料101とは青感性

乳剤層の乳剤を B-0、B-2～B-9 のように替えた試料も同様に作製し、試料 100、102～109 とした。ここで、試料 104～109 においては、緑感光性乳剤層の乳剤を乳剤 G-1 に、赤感性乳剤層の乳剤を乳剤 R-1 に変更した。各試料について、第一層に用いた乳剤とその構成、支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量（表中、総塗設ゼラチン量）、及び写真構成層中の総塗設銀量（表中、総塗設銀量）を表 2 に示す。

#### 【0143】

これらの試料の写真特性を調べるために以下のような実験を行った。

各塗布試料に対して高照度露光用感光計（山下電装（株）製 H I E 型）を用いて、センシトメトリー用の階調露光を与えた。富士写真フイルム（株）製 S P - 1 フィルター（商品名）を装着し、高照度  $10^{-6}$  秒間露光した。

#### 【0144】

また、これらの試料の圧力特性を調べるために以下のような実験を行った。

各塗布試料に対して高照度露光用感光計（山下電装（株）製 H I E 型）を用いて、イエロー濃度が 1.5 となるような均一な露光を与えた。富士写真フイルム（株）製 S P - 1 フィルターを装着し、高照度  $10^{-6}$  秒間露光した。

#### 【0145】

露光後は、以下に示す発色現像処理 A を行った。

以下に処理工程を示す。

#### [処理 A]

上記感光材料 101 を 127 mm 巾のロール状に加工し、富士写真フイルム（株）製 ミニラボプリンタープロセッサー P P 1 2 5 8 A R （商品名）を用いて像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の 2 倍補充するまで、連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング液を用いた処理を処理 A とした。

処理工程	温 度	時 間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス（1）	38.0℃	20秒	—



リンス (2)	38.0℃	20秒	—
リンス (3)	**38.0℃	20秒	—
リンス (4)	**38.0℃	30秒	121ミリリットル

\* 感光材料 1 m<sup>2</sup>当たりの補充量

\*\*富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステム RC50D (商品名) をリンス (3) に装置し、リンス (3) からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール (RC50D) へ送る。同槽で得られた透過水はリンス (4) に供給し、濃縮水はリンス (3) に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50～300 ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間 温調循環させた。(リンスは (1) から (4) へのタンク向流方式とした。)

### 【0146】

各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 ミリリットル	800 ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤	0.1 g	0.1 g
(シリコーン KF351A (商品名) / 信越化学工業社製)		
トリ (イソプロパノール) アミン	8.8 g	8.8 g
エチレンジアミン四酢酸	4.0 g	4.0 g
ポリエチレングリコール (分子量300)	10.0 g	10.0 g
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5 g	0.5 g
塩化カリウム	10.0 g	—
臭化カリウム	0.040 g	0.010 g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光	2.5 g	5.0 g
増白剤 (ハッコール FWA-SF (商品名) / 昭和化学社製)		
亜硫酸ナトリウム	0.1 g	0.1 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	11.1 g
N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4		

ーアミノー4ーアミノアニリン・3／2硫酸・1水塩

5.0 g 15.7 g

炭酸カリウム 26.3 g 26.3 g

水を加えて 1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH (25℃／水酸化カリウム及び硫酸にて調整)

10.15 12.50

### 【0147】

[漂白定着液]

[タンク液]

[補充液]

水 700ミリリットル 600ミリリットル

エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム

47.0 g 94.0 g

エチレンジアミン四酢酸 1.4 g 2.8 g

mーカルボキシベンゼンスルフィン酸

8.3 g 16.5 g

硝酸 (67%) 16.5 g 33.0 g

イミダゾール 14.6 g 29.2 g

チオ硫酸アンモニウム (750 g／リットル)

107.0ミリリットル 214.0ミリリットル

亜硫酸アンモニウム 16.0 g 32.0 g

重亜硫酸アンモニウム 23.1 g 46.2 g

水を加えて 1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH (25℃／酢酸およびアンモニアにて調整)

6.0 6.0

### 【0148】

[リンス液]

[タンク液]

[補充液]

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g 0.02 g

脱イオン水 (導電度 5  $\mu$  S／cm以下)

1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH 6.5 6.5

## 【0 1 4 9】

## (高照度階調の評価)

試料 1 0 0 ~ 1 0 9 の各試料に対し、上記階調露光を行ない、上記の現像処理を行なった。濃度 1. 0 を与える露光量と濃度 2. 0 を与える露光量の比の対数から高照度階調を評価した。結果を表 2 に示す。この値が小さい方がより硬調で好ましい。

## 【0 1 5 0】

## (耐圧力性の評価)

試料 1 0 0 ~ 1 0 9 の各試料に対し、上記均一露光を行なった後、上記の現像処理を行った。なお、現像処理スタート後 3 秒で 0. 8 mm 径のサファイヤ針に 1 0 0 g の荷重を与え引っ掻いた。この引っ掻いた部分の濃度変化（表中、圧力濃度変化）を表 2 に示す。なお、圧力濃度変化の値は引っ掻いていない部分の濃度と引っ掻いた部分の濃度の差として求めた。マイナスは減感を意味し、このマイナスの値が小さい程、耐圧力性に優れる。

## 【0 1 5 1】

## 【表 2】

表2

試料	第一層乳剤				総塗設 セラン量 (g/m <sup>2</sup> )	総塗設 銀量 (g/m <sup>2</sup> )	階調	圧力濃度 変化	備考
	乳剤名	粒子構造	塩化銀含 有率(%)	Ir <sup>3+</sup> -I <sup>2+</sup>					
100	B-0	-	100	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.52	-0.04	比較例
101	B-1	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.42	-0.11	比較例
102	B-2	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.43	-0.12	比較例
103	B-3	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [IrBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.41	-0.11	比較例
104	B-4	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.41	-0.06	本発明
105	B-5	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(5-メチルアリ <sup>π</sup> - $\eta$ )Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.40	-0.06	本発明
106	B-6	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 、[Ir(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(5-メチルアリ <sup>π</sup> - $\eta$ )Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.39	-0.05	本発明
107	B-7	層状の臭化銀相及 び層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロ-5-フルオロアリ <sup>π</sup> - $\eta$ )Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.39	-0.05	本発明
108	B-8	層状の臭化銀相 を有する	97	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロ-5-フルオロアリ <sup>π</sup> - $\eta$ )Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.43	-0.05	本発明
109	B-9	層状の沃化銀相 を有する	99.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロ-5-フルオロアリ <sup>π</sup> - $\eta$ )Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	5.79	0.41	0.44	-0.06	本発明

## 【0152】

表2の結果から明らかなように、臭化銀含有相または／および沃化銀含有相がそれぞれ層状に形成されている塩化銀含有率90mol%以上のハロゲン化銀乳剤を用いることで圧力減感が非常に大きくなってしまう（試料100と試料101～103との比較）。これに対し、本発明の構成の試料ではこの圧力減感が顕著に改良されていることがわかる（試料101～103と試料104～109との比較）。また、本発明の試料はいずれも高感度であった。

## 【0153】

## 実施例2

試料101とは、写真構成層を下記のように変えて薄層化した試料を作製した。

## 第一層（青感性乳剤層）

乳剤B-1	0.14
ゼラチン	0.75
イエローカプラー（ExY-2）	0.34
色像安定剤（Cpd-1）	0.04
色像安定剤（Cpd-2）	0.02
色像安定剤（Cpd-3）	0.04
色像安定剤（Cpd-8）	0.01
溶媒（Solv-1）	0.13

## 【0154】

## 第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.60
混色防止剤（Cpd-19）	0.09
色像安定剤（Cpd-5）	0.007
色像安定剤（Cpd-7）	0.007
紫外線吸収剤（UV-C）	0.05
溶媒（Solv-5）	0.11

## 【0155】

## 第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G - 0	0. 1 2
ゼラチン	0. 7 3
マゼンタカップラー (E x M)	0. 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 8
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0. 1 1
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 6

## 【 0 1 5 6 】

## 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 4 8
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 6
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 0 4
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 9

## 【 0 1 5 7 】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 0	0. 1 0
ゼラチン	0. 5 9
シアンカップラー (E x C - 2)	0. 1 3
シアンカップラー (E x C - 3)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 1

色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 4
紫外線吸収剤 (U V - 7)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 9

**【 0 1 5 8 】**

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 3 2
紫外線吸収剤 (U V - C)	0 . 4 2
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 0 8

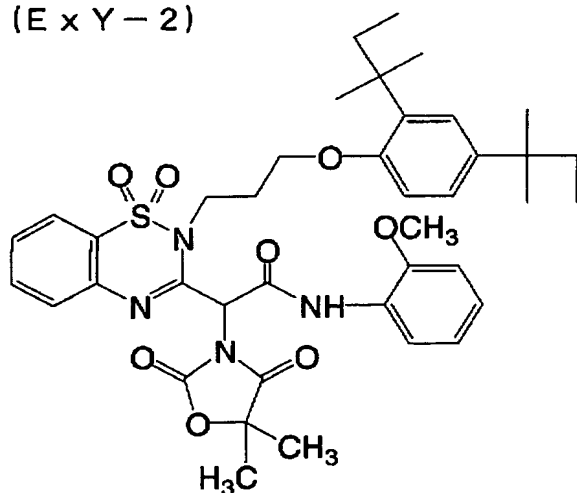
## 第七層 (保護層)

ゼラチン	0 . 7 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 1
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1
ポリジメチルシロキサン	0 . 0 1
二酸化珪素	0 . 0 0 3

**【 0 1 5 9 】**

## 【化18】

(E x Y-2)



## 【0160】

以上のようにして得られた試料を、試料201とした。試料201とは青感性乳剤層の乳剤をそれぞれB-0、B-2～B-9のように替えた試料も同様に作製し、試料200、202～209とした。ここで、試料204～209においては、緑感光性乳剤層の乳剤を乳剤G-1に、赤感性乳剤層の乳剤を乳剤R-1に変更した。各試料について、第一層の乳剤とその構成、支持体上の乳剤層が塗布された側における親水性バインダーの総量（表中、総塗設ゼラチン量）、及び写真構成層中の総塗設銀量（表中、総塗設銀量）を表3に示す。

## 【0161】

これらの試料の高照度階調および圧力特性を調べるために実施例1と同様の実験を行なった。露光後は、以下に示す発色現像処理Bを行った。以下に処理工程を示す。

## [処理B]

下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の2倍となるまで試料201を用いて連続処理を行った。このランニング液を用いた処理を処理Bとした。

## 【0162】

処理工程	温度	時間	補充量*
------	----	----	------



発色現像	45.0℃	16秒	45mL
漂白定着	40.0℃	16秒	35mL
リンス1**	40.0℃	8秒	—
リンス2**	40.0℃	8秒	—
リンス3**	40.0℃	8秒	—
リンス4**	38.0℃	8秒	121mL
乾燥	80.0℃	16秒	

(注) \*感光材料 1m<sup>2</sup>あたりの補充量

\*\*富士写真フイルム(株)製リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール(RC50D)へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50～300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスはリンス1から4への4タンク向流方式とした。

### 【0163】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	600mL
蛍光増白剤(F L-1)	5.0g	8.5g
トリスプロパノールアミン	8.8g	8.8g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0g	20.0g
エチレンジアミン4酢酸	4.0g	4.0g
亜硫酸ナトリウム	0.10g	0.50g
塩化カリウム	10.0g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン—		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50g	0.50g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	14.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		

(β-メタンスルホンアミドエチル) アニリン

・ 3/2 硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.35	12.6

## 【0164】

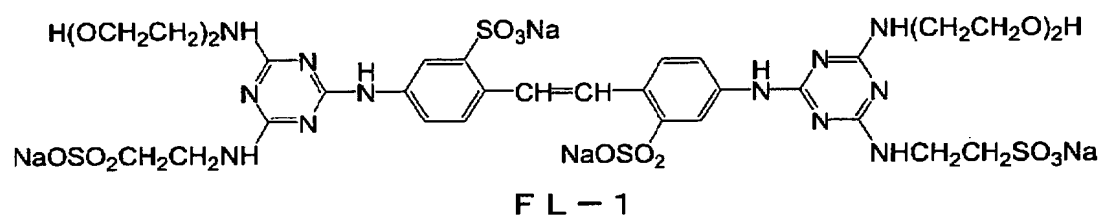
[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	600 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)		
	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

## 【0165】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 5 μS/cm 以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

## 【0166】

【化 19】



【0167】

実施例 1 と同様の評価を行なった結果を表 3 に示す。

【0168】

【表 3】

表3

試料	第一層乳剤				総塗設 銀量 (g/m <sup>2</sup> )	総塗設 銀量 (g/m <sup>2</sup> )	階調	圧力濃度 変化	備考
	乳剤名	粒子構造	塩化銀含有 率(モル%)	イオン					
200	B-0	—	100	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.55	-0.05	比較例
201	B-1	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.44	-0.12	比較例
202	B-2	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.44	-0.12	比較例
203	B-3	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [IrBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.45	-0.13	比較例
204	B-4	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.43	-0.07	本発明
205	B-5	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(5-フルオロアリル)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.42	-0.07	本発明
206	B-6	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 、[Ir(H <sub>2</sub> O)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(5-フルオロアリル)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.42	-0.06	本発明
207	B-7	層状の臭化銀相及び 層状の沃化銀相 を有する	96.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロロ-5-フルオロアリル)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.41	-0.06	本発明
208	B-8	層状の臭化銀相 を有する	97	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロロ-5-フルオロアリル)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.45	-0.06	本発明
209	B-9	層状の沃化銀相 を有する	99.7	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> 及び [Ir(2-クロロ-5-フルオロアリル)Cl <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4.17	0.36	0.44	-0.06	本発明

## 【0169】

表3の結果から明らかなように、本発明の試料は、実施例1と同様の効果を奏し、さらに超迅速処理適性を有することがわかる。

## 【0170】

## 実施例3

実施例1および実施例2の各試料を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。

レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs（発振波長 808.5 nm）を励起光源としたYAG固体レーザー（発振波長 946 nm）を反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した473 nmと、半導体レーザーGaAlAs（発振波長 808.7 nm）を励起光源としたYVO<sub>4</sub>固体レーザー（発振波長 1064 nm）を反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した532 nmと、AlGaInP（発振波長 約680 nm：松下電産製タイプNo. LN9R20）とを用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80 μmで、走査ピッチは42.3 μm（600 dpi）であり、1画素あたりの平均露光時間は、 $1.7 \times 10^{-7}$ 秒であった。

実施例1および2に準じて露光し、発色現像処理Bにより処理を行って、各実施例で行った評価を行った結果、本発明の試料は、レーザー走査露光及び超迅速処理による画像形成においても、実施例1及び2と同様の優れた効果を奏することを確認した。

## 【0171】

## 【発明の効果】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、レーザー走査露光のようなデジタル露光かつ迅速処理においても、迅速処理適性を有し、高感度であり、耐圧力性に優れ、かつ、硬調な画像を得ることができるという優れた効果を奏する。

また、本発明の画像形成方法によれば、超迅速に、圧力減感のない硬調な画像を高感度に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 デジタル露光においても高感かつ硬調であり、耐圧力性に優れ迅速処理適性のあるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上にイエロー、マゼンタ及びシアン発色感光性ハロゲン化銀乳剤層並びに感光性を有しない非発色性親水性コロイド層を有し、乳剤層側の親水性バインダー総量が  $6.0 \text{ g/m}^2$  以下であるか又は総塗設銀量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  以上  $0.5 \text{ g/m}^2$  以下であり、該ハロゲン化銀乳剤層の一層以上に特定の I r 金属錯体を含有し、臭化銀含有相及び／又は沃化銀含有相が層状に形成されている高塩化銀ハロゲン化銀乳剤を含有してなるハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【選択図】 なし

特願 2002-285529

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社